

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

12481243

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 7150137 A2 950613 <No. of Patents: 001>

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE** (English)

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO

Author (Inventor): HIRONAKA YOSHIO; NAKAMURA HIROAKI

IPC: \*C09K-011/06; H05B-033/14

CA Abstract No: \*123(10)127049M; 123(10)127049M

Derwent WPI Acc No: \*C 95-243853; C 95-243853

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
<b>JP 7150137</b>	A2	950613	JP 93299463	A	931130 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 93299463 A 931130

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04857537     \*\*Image available\*\*  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

PUB. NO.:     **07-150137** [JP 7150137 A]  
PUBLISHED:     June 13, 1995 (19950613)  
INVENTOR(s):   HIRONAKA YOSHIO  
                 NAKAMURA HIROAKI  
APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:     05-299463 [JP 93299463]  
FILED:           November 30, 1993 (19931130)  
INTL CLASS:     [6] C09K-011/06; H05B-033/14  
JAPIO CLASS:   13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 43.4 (ELECTRIC POWER --  
                 Applications)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To improve luminance, luminescent efficiency and life by incorporating a specific di- or triquinoline derivative into an organic compound layer including a luminescent layer.

CONSTITUTION: An organic electroluminescent device supported by a substrate, e.g. a glass plate, and comprising an anode, a hole injection layer, a luminescent layer, an electron injection layer, and a cathode is obtained by forming a pair of electrodes (an anode formed from an anode substance having a transmittance of 10% or higher, a sheet resistance of several hundred  $\Omega$ /square or lower, a thickness of 10nm to 1  $\mu$ m, and a work function of 4eV or higher and a cathode formed from a cathode substance having a sheet resistance of several hundred  $\Omega$ /square or lower, a thickness of 10-500nm, and a work function of 4eV or lower) by vapor deposition, sputtering, etc., and sandwiching, between the two electrodes, a thin luminescent layer which includes at least one layer of a luminescent material purified by sublimation and containing a diquinoline derivative and/or a triquinoline derivative having quinoline residues of the formula (wherein Y is alkyl or aryl; and n is 1-3) linked at the 2- to 8-positions and which is formed by vacuum deposition at a boat temperature of 50-400 deg.C in a vacuum of  $10^{(-6)}$ - $100^{(-3)}$  Pa at a deposition rate of 0.01-50nm/sec into a thickness of 5nm to 5 $\mu$ m.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-150137

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C09K 11/06

H05B 33/14

識別記号

Z 9159-4H

F I

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願平5-299463

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

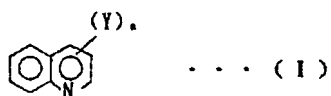
(57) 【要約】

【目的】 高輝度を有し、かつ発光効率が高い上、寿命の長い有機電界発光素子を提供すること。

【構成】 有機化合物層の少なくとも一層が、一般式

(I)

【化1】

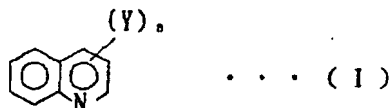


〔Yはアルキル基又はアリール基、nは1～3の整数である。〕で表されるキノリン残基が2位、3位、5位、6位、7位又は8位で連結した構造を有するジキノリン誘導体及び／又はトリキノリン誘導体を含有してなる有機電界発光素子である。

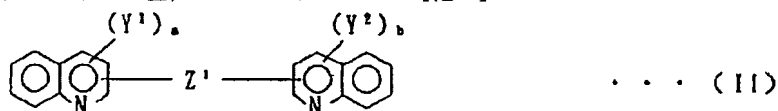
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光層を少なくとも含む単層構造又は多層構造の有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機電界発光素子において、前記有機化合物層の少なくとも一層が、一般式 (I)

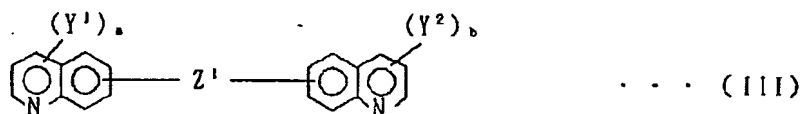
【化 1】



〔式中、Yはアルキル基又はアリール基、nは1～3の



又は



〔式中、Y¹ 及び Y² は、それぞれアルキル基又はアリール基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよく、a 及び b は、それぞれ 1～3 の整数であり、Y¹ が複数ある場合は、各 Y¹ は同じでも異なっ

整数を示し、Y が複数ある場合は、各 Y は同じでも異なってもよい。〕で表されるキノリン残基が 2 位、3 位、4 位、5 位、6 位、7 位又は 8 位で連結した構造を有するジキノリン誘導体及び／又はトリキノリン誘導体を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

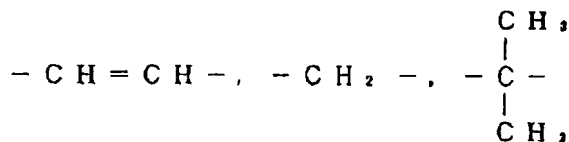
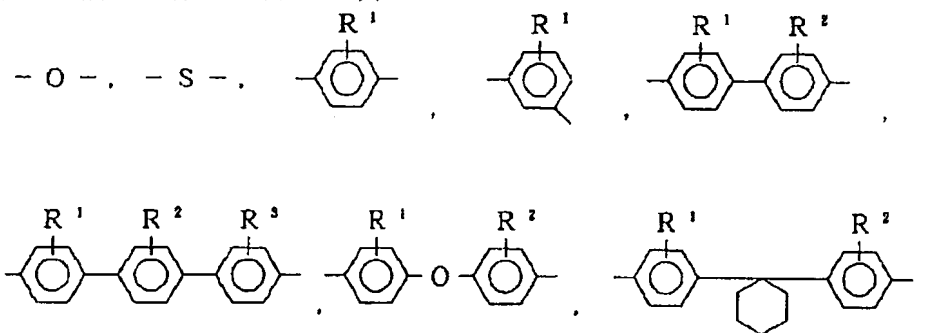
【請求項 2】 ジキノリン誘導体及び／又はトリキノリン誘導体からなる薄膜を電子注入層として用いた請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 ジキノリン誘導体が、一般式 (II) 又は (III)

【化 2】

いてもよく、Y¹ が複数ある場合は、各 Y² は同じでも異なってもよい。Z¹ は単結合又は

【化 3】

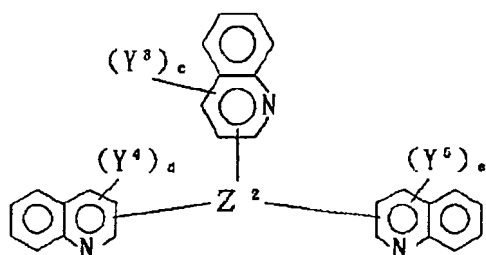


〔式中、R¹、R² 及び R³ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シアノ基又はニトロ基である。〕で表される基を示す。〕で表される化合物である

請求項 1 又は 2 記載の有機電界発光素子。

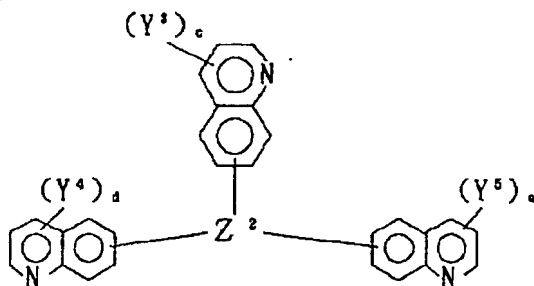
【請求項 4】 トリキノリン誘導体が、一般式 (IV) 又は (V)

【化 4】



... (IV)

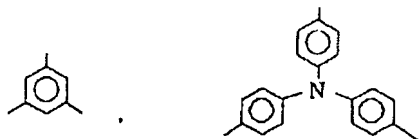
又は



... (V)

〔式中、 $Y^3$ 、 $Y^4$  及び  $Y^5$  はそれぞれアルキル基又はアリール基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよく、 $c$ 、 $d$  及び  $e$  は、それぞれ 1～3 の整数であり、 $Y^3$  が複数ある場合は、各  $Y^3$  は同じでも異なってもよいし、 $Y^4$  が複数ある場合は、各  $Y^4$  は同じでも異なってもよく、また  $Y^5$  が複数ある場合は、各  $Y^5$  は同じでも異なってもよい。  $Z'$  は

【化 5】



で表される基を示す。〕で表される化合物である請求項 1 又は 2 記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な有機電界発光素子に関する。さらに詳しくは、特定のジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を有機化合物層の少なくとも一層に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び長寿命化が達成された有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用した電界発光素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。この電界発光素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機電界発光素子と有機化合物を用いてなる有機電界発光素子とがあり、このうち、有機電界発光素子は、印加電圧を大幅に低くしうるために、その実用化

20 研究が積極的になされている。この有機電界発光素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知らされている。該正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、正孔注入層が電子を輸送しないので、正孔注入層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

30

【0003】従来、有機電界発光素子の発光効率を高めるために、上記のように電子注入層を設けることが試みられ、該電子注入層に種々の有機化合物が用いられてきたが、いずれもエキサイプレックスの形成がみられたり、高輝度な発光が得られるものの、発光寿命が短いなどの欠点があった。また、長時間の通電により、電極と有機化合物層の剥離が生じたり、有機化合物層と電極が結晶化し白濁化する現象が生じるため、このような剥離や結晶化を防ぐ必要があった。他方、有機電界発光素子の構成成分として、2，3，4-トリフェニルキノリンを利用した例が開示されている（米国特許第5,077,142号明細書）。しかしながら、該化合物は融点が低いために、有機電界発光素子のアモルファス薄膜層として使用しても結晶化がすぐ起こり、短期間でほとんど発光しなくなるなど、寿命が極めて短いという欠点があった。

【0004】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような

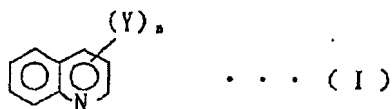
事情のもとで、高輝度を有し、かつ発光効率が高い上、寿命の長い有機電界発光素子を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

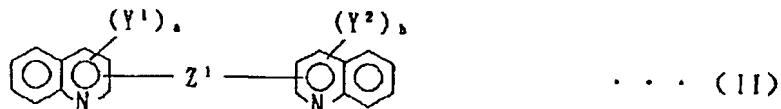
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機電界発光素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、有機化合物層の少なくとも一層、特に電子注入層に、特定の構造のジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、発光層を少なくとも含む単層構造又は多層構造の有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機電界発光素子において、前記有機化合物層の少なくとも一層が、一般式(1)

【0006】

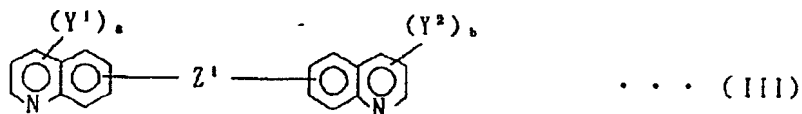
【化6】



【0007】〔式中、Yはアルキル基又はアリール基、nは1～3の整数を示し、Yが複数ある場合は、各Yは同じでも異なってもよい。〕で表されるキノリン残



又は



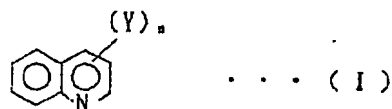
【0011】で表される化合物を好ましく挙げることができる。

【0012】上記一般式(II)及び(III)において、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれメチル基やエチル基などのアルキル基、フェニル基などの置換基を有しないアリール基や各種置換基を有するアリール基を示す。該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、フェニル基、トリル基などのアリール基、フェノキシ基、トリルオキ

基が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位で連結した構造を有するジキノリン誘導体及び／又はトリキノリン誘導体を含有することを特徴とする有機電界発光素子を提供するものである。本発明の有機電界発光素子においては、有機化合物層の少なくとも一層に、ジキノリン誘導体及び／又はトリキノリン誘導体を含有させることが必要である。該ジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体としては、一般式（I）

【0008】

【化7】



【0009】で表されるキノリン残基が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位で連結した構造を有するものが用いられる。上記一般式(I)において、Yはアルキル基又はアリール基、nは1~3の整数を示し、該Yが複数ある場合は、各Yは同じでも異なってもよい。該ジキノリン誘導体としては、例えば一般式(II)又は(III)

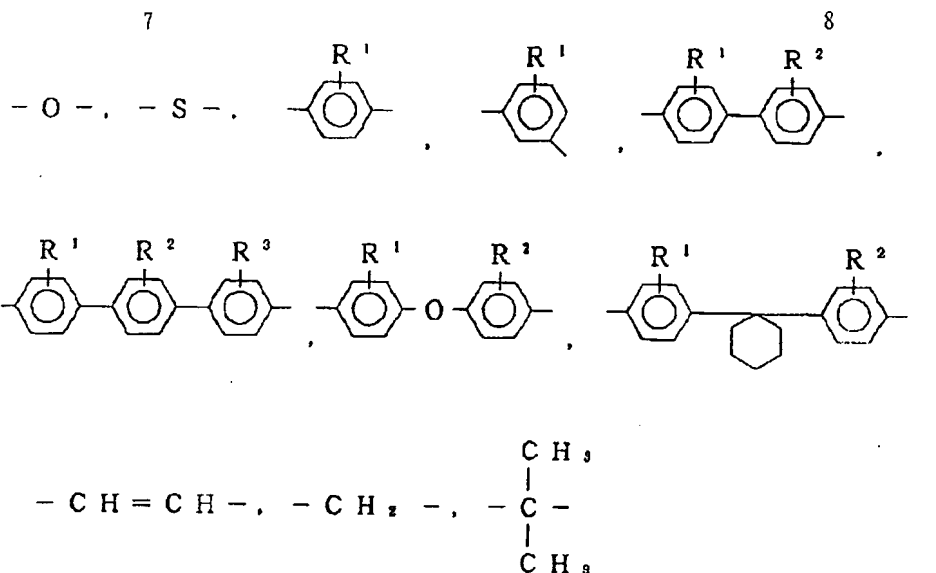
**[ 0 0 1 0 ]**

【化8】

シ基などのアリーロキシ基、あるいはシアノ基、ニトロ基、さらには各種ハロゲン原子などが挙げられる。該  $Y^1$  及び  $Y^2$  はたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。また、 $a$  及び  $b$  は、それぞれ 1~3 の整数を示し、 $Y^1$  が複数ある場合は、各  $Y^1$  は同じでも異なってもよく、 $Y^2$  が複数ある場合は、各  $Y^2$  は同じでも異なってもよい。また、 $Z^1$  は単結合又は

【0 0 1 3】

【化9】



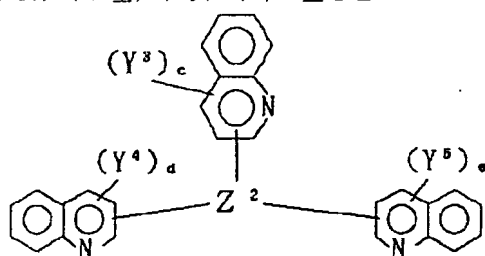
【0014】で表される基を示す。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子、各種ハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基など

のアリーロキシ基、シアノ基又はニトロ基を示す。

【0015】一方、トリキノリン誘導体としては、例えば一般式 (IV) 又は (V)

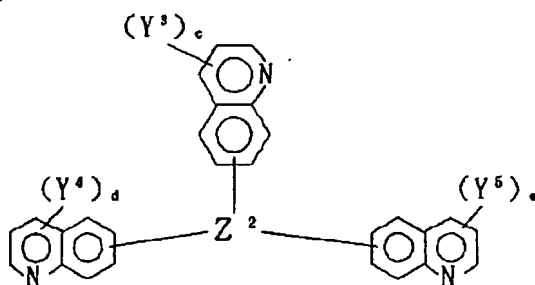
【0016】

【化10】



... (IV)

又は



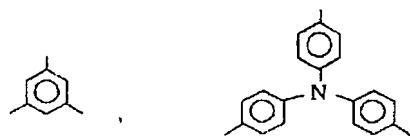
... (V)

【0017】で表される化合物を好ましく挙げることができる。上記一般式 (IV) 及び (V) において、 $Y^1$ 、 $Y^4$  及び  $Y^5$  としては、前記一般式 (II) 及び (III) における  $Y^1$  及び  $Y^2$  と同じものを挙げることができる。該  $Y^3$ 、 $Y^4$  及び  $Y^5$  はたがい同一であってもよいし、異なってもよく、 $c$ 、 $d$  及び  $e$  はそれぞれ1~3の整数を示す。また、 $Y^3$  が複数ある場合は、各  $Y^3$  は同じでも異なってもよいし、 $Y^4$  が複数ある場合は、各  $Y^4$  は同じでも異なってもよく、 $Y^5$  が複数ある場合は、各  $Y^5$  は同じでも異なってもよい。さ

らに、 $Z^2$  は

【0018】

【化11】



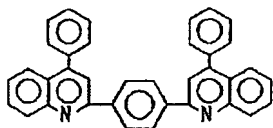
【0019】で表される基を示す。上記一般式 (II)、(III) で表されるジキノリン誘導体や一般式 (IV)、

(V) で表されるトリキノリン誘導体の具体例としては、次に示す化合物を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

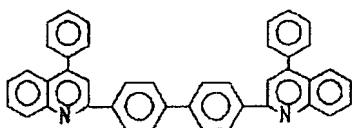
【0020】

【化12】

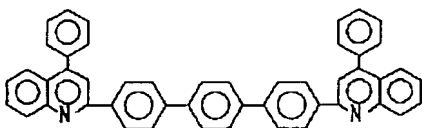
( 1 )



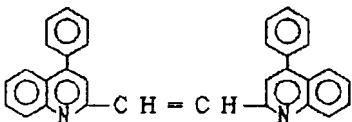
( 2 )



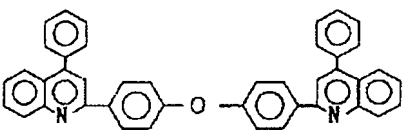
( 3 )



( 4 )



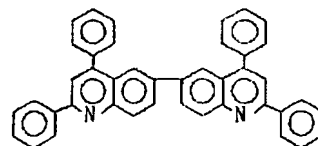
( 5 )



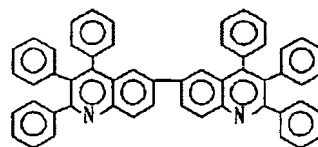
【0021】

【化13】

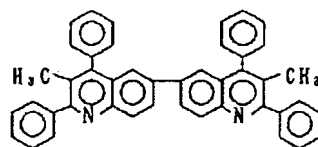
( 6 )



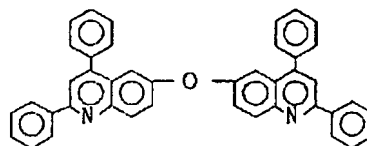
( 7 )



( 8 )



( 9 )

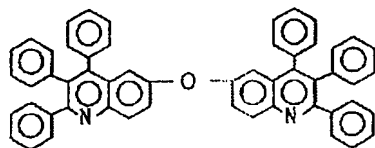


【0022】

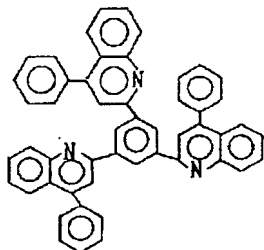
【化14】



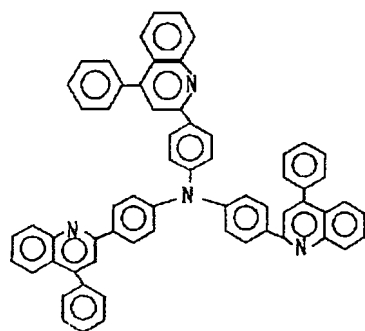
(10)



(11)



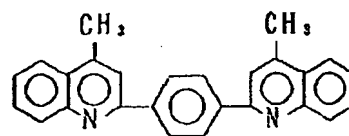
(12)



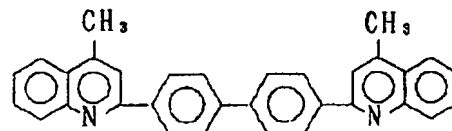
【0023】

【化15】

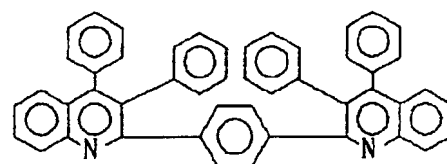
(13)



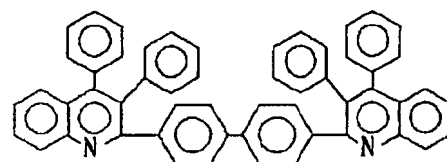
(14)



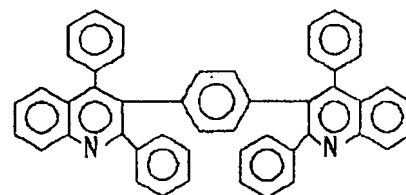
(15)



(16)



(17)

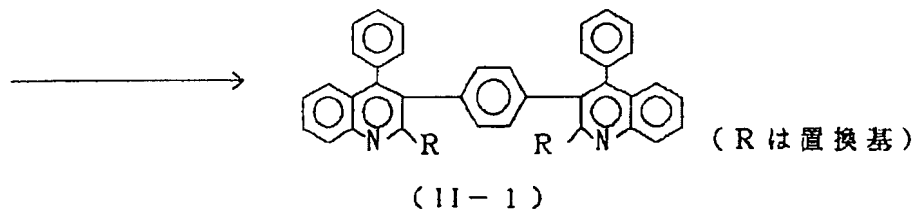
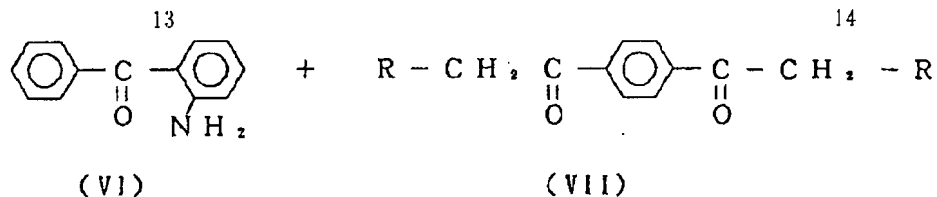


【0024】これらのジキノリン誘導体やトリキノリン  
40 誘導体は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ  
用いてもよい。また、本発明の有機電界発光素子にお  
いては、該ジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体から  
なる薄膜を電子注入層として用いるのが特に望ましい。

【0025】次に、本発明の素子に用いられる上記ジ  
キノリン誘導体やトリキノリン誘導体の製造方法につ  
いて説明する。例えば、一般式(II-1)で表されるジ  
キノリン誘導体は、次の反応式

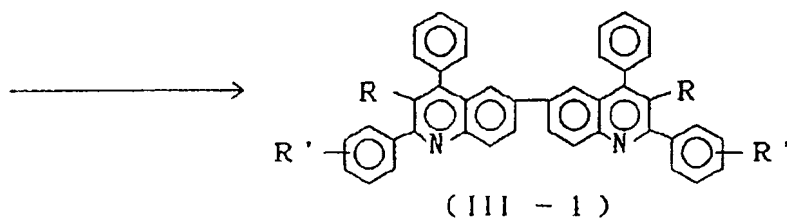
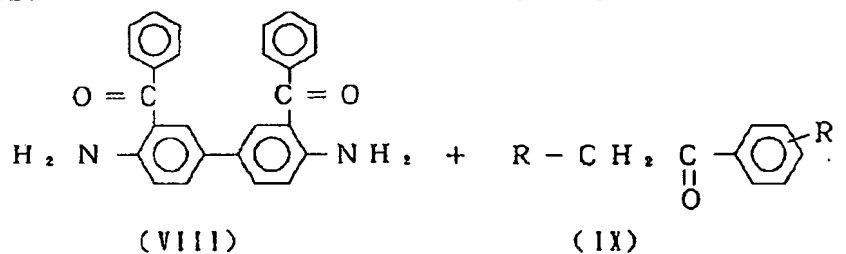
【0026】

【化16】



【0027】で示されるように、o-アミノベンゾフェノン (VI) と p-ジアシルベンゼン (VII) とを縮合させることにより製造することができる。また、一般式 (II

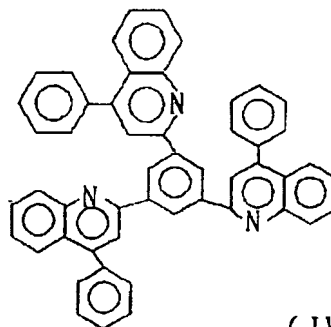
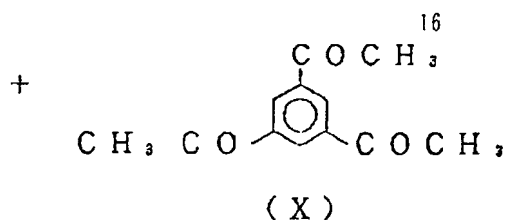
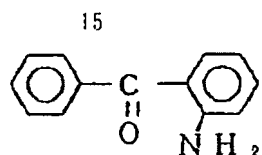
1-1) で表されるジキノリン誘導体は、次の反応式【0028】  
【化17】



(R, R' : 置換基)

【0029】で示されるように、3,3'-ジベンゾイルベンジジン (VIII) とアシルベンゼン類 (IX) とを縮合させることにより製造することができる。さらに、式 (IV-1) で表されるトリキノリン誘導体 [化合物 (1

1)] は、次の反応式【0030】  
【化18】



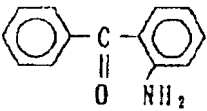
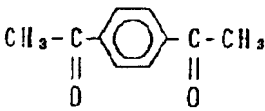
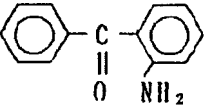
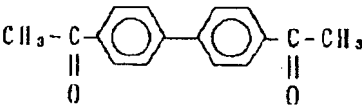
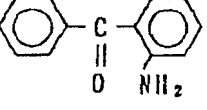
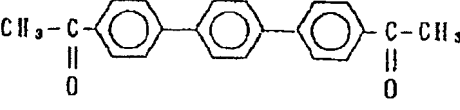
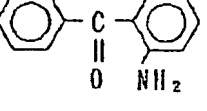
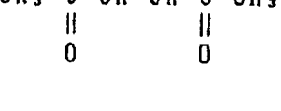
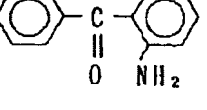
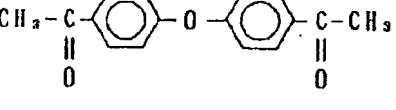
【0031】で示されるように、*o*-アミノベンゾフェノン (VI) と 1, 3, 5-トリアセチルベンゼン (X) とを縮合させることにより製造することができる。上記 20 縮合反応は、例えばクレゾール溶媒中において、ポリリン酸の存在下、該二種の原料を 130℃前後で 10～30 時間程度加熱、攪拌することにより行われる。また、精製方法としては、例えば反応終了液を 50wt% 程度

の濃度のメタノール水溶液に加えて洗浄し、オイル状化合物を得たのち、水洗後、エタノールなどに溶解させ、これに水を少量ずつ加え、沈殿物を生成させる方法などを用いることができる。第 1 表に、前記化合物 (1) ～ (17) の原料を示す。

【0032】

【表 1】

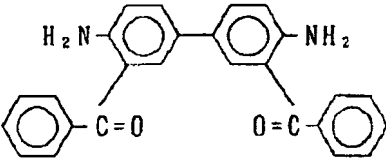
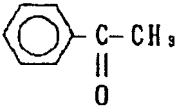
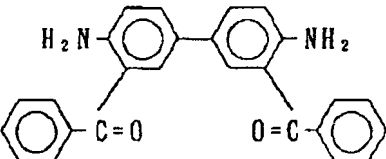
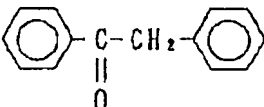
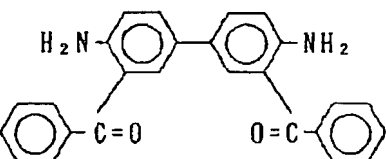
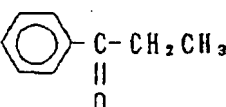
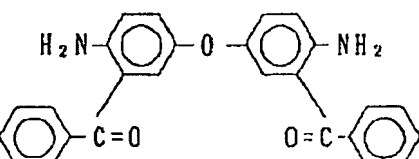
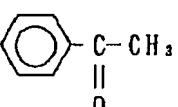
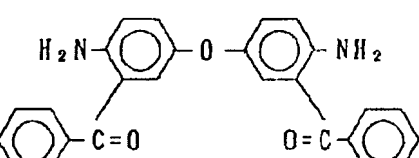
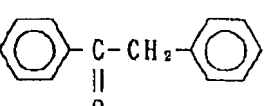
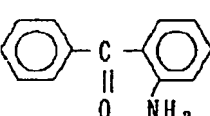
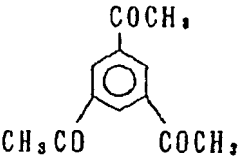
第 1 表 - 1

化合物	原料 1	原料 2
( 1 )		
( 2 )		
( 3 )		
( 4 )		
( 5 )		

【 0 0 3 3 】

【 表 2 】

第 1 表 - 2

化 合 物	原 料 1	原 料 2
( 6 )		
( 7 )		
( 8 )		
( 9 )		
( 10 )		
( 11 )		

第 1 表 - 3

化合物	原料 1	原料 2
(12)		
(13)		
(14)		
(15)		
(16)		
(17)		

【0035】本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層の少なくとも一層が、上記一般式 (I) で表されるキノリン残基を有するジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を含有するものであって、その素子構成としては、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、陽極／  
40 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／陰極型などが挙げられる。該ジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体は、好ましくは発光層、電子注入層を構成するものである。素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は必要ではないが、これらの層を有する素子は発光性能が向上する利点がある。また、一対の電極間に上記正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各成分を安定に存在させるため、高分子化合物などのバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

【0036】ここで、本発明の有機電界発光素子として、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極型を例にして説明する。本発明の素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来の有機電界発光素子に慣用されているものであればよく、例えばガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

【0037】この電界発光素子における正極としては、仕事関数の大きい (4 eV 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては Au などの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO などの導電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、  
50 薄膜を形成させることにより作製することができる。こ

の電極より発光を取り出す場合には、透過率を 10 % より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百  $\Omega/\square$  以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 10 nm ~ 1  $\mu$ m、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。

【0038】一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 eV 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム-インジウム合金、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウム、アルミニウム-リチウム合金などが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百  $\Omega/\square$  以下が好ましく、膜厚は通常 10 ~ 500 nm、好ましくは 50 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機電界発光素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0039】本発明の素子における発光層の発光材料としては、上記一般式 (1) で表されるキノリン残基を有するジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体が好ましい。このジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体が発光層以外で用いられている場合は、発光層の発光材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物など薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、ナフタレ

ジ (2-メチル-2-ブチル) -2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルチオフェン; 2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン; 4, 4'-ビス (2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル; 5-メチル-2- (2- (4- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル) ビニル) ベンゾオキサゾール; 2- (2- (4-クロロフェニル) ビニル) ナフト (1, 2-d) オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'- (p-フェニレンジビニレン) -ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2- (2- (4- (2-ベンゾイミダゾリル) フェニル) ビニル) ベンゾイミダゾール; 2- (2- (4-カルボキシフェニル) ビニル) ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0041】上記金属キレート化オキサノイド化合物としては、例えば特開昭 63-295695 号公報に記載されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス (8-キノリノール) アルミニウム、ビス (8-キノリノール) マグネシウム、ビス (ベンゾ (f) -8-キノリノール) 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウムオキシド、トリス (8-キノリノール) インジウム、トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス (5-クロロ-8-キノリノール) ガリウム、ビス (5-クロロ-8-キノリノール) カルシウム、ポリ (亜鉛 (II) -ビス (8-ヒドロキシ-5-キノリノニル) メタン) などの 8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオンなどが挙げられる。その他、特開平 5-198378 号公報記載のフェノラート配位子と二つの 8-キノリノラート配位子を含有するアルミニウムキレートなども挙げることができる。

【0042】他には、欧州特許第 0373582 号明細書に記載のジスチリルベンゼン誘導体、同 038876

在させ、電子と正孔の再結合にตอบสนองして発光するといった発光機能の一部を担っている。さらに、発光領域に用いる有機化合物は薄膜性を有していない化合物であってもよく、このような化合物の例としては、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン; 1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン; テトラフェニルシクロペンタジエンなどが挙げられる。しかし、これらの薄膜性を有しない材料は、素子の寿命が短い欠点を有する。

【0043】次に、本発明の有機電界発光素子の正孔注入層は、正孔伝達化合物からなるものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達しうるものであり、例えば  $10^1 - 10^6 \text{ V/cm}$  の電界印加時に少なくとも  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$  の正孔移動度を有するものが好適である。この正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものや電界発光素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0044】上記正孔伝達化合物としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体などを挙げることができる。さらに、正孔注入輸送材料としては、シラザン誘導体、ポリシラン系、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0045】本発明においては、上記の化合物を正孔注入材料として使用することができるが、次に示すボルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報などに記載のもの）及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-270333号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に該芳香族第三級ア

ミン化合物を用いることが好ましい。

【0046】該ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン銅(II); 1, 10, 15, 20-テトラフェニル21H, 23H-ボルフィン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィン; シリコンフタロシアニンオキシド; アルミニウムフタロシアニクロリド; フタロシアニン(無金属); ジリチウムフタロシアニン; 銅テトラメチルフタロシアニン; 銅フタロシアニン; クロムフタロシアニン; 亜鉛フタロシアニン; 鉛フタロシアニン; チタニウムフタロシアニンオキシド; マグネシウムフタロシアニン; 銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。

【0047】また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TPDA); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン; N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。また、Si, SiC, CdSなどの無機物半導体の結晶、非晶材料も用いることができる。この正孔注入層は、これらの正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

【0048】また、本発明で用いる有機電界発光素子の電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。本発明の場合は、上記一般式(I)で表されるキノリン残基を有するジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体が好ましい。このジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体が、電子注入層以外で用いられている場合は、電



子注入材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0049】本発明の有機電界発光素子における電子注入層は、該ジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmである。この電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入材料、n型α-Si、n型α-SiCによる電子注入材料を電子注入材料として用いることができる。例えば、国際公開WO90/05998に開示されている無機半導体などが挙げられる。

【0050】次に、本発明の有機電界発光素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなる電界発光素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～400℃、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$  Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μm以下好ましくは50～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の電界発光素子が得られる。なお、この電界発光素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

【0051】また、一対の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させた陽極/発光層/陰極からなる素子の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエス

テル、ポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層や電子注入層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

【0052】このようにして得られた電界発光素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5～40 V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0053】本発明で用いる上記一般式(I)で表されるキノリン残基を有する化合物は、その構造の中にヘテロ環を含み、特に窒素原子を含む環状構造のキノリン環を二量化又は三量化させることにより、低分子化合物では得られなかった種々の特性を発現させたものである。すなわち、分子量を増加させることにより融点を高くし、また分子構造の立体的効果により、その結晶化が抑えられて薄膜性が向上すること、そして分子内におけるヘテロ環の増加とともに金属と有機物との付着性が向上して破壊寿命の延長が可能となることを見出し、これらの効果によって、本発明の有機電界発光素子を完成させたものである。

【0054】

【実施例】更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0055】製造例1

1, 4-ビス〔2-(4-フェニルキノリル)〕ベンゼン〔化合物(1)〕の製造

アルゴン雰囲気下、ポリリン酸10 g及びm-クレゾール20ミリリットルを140℃で2時間加熱攪拌した。放冷後、o-アミノベンゾフェノン2.17 g(11ミリモル)及びp-ジアセチルベンゼン0.81 g(5ミリモル)を加え、さらにm-クレゾール10ミリリットルを加えたのち、アルゴンガス流通下で攪拌しながら130℃にて20時間保持した。次に、反応終了液を50 wt %メタノール水溶液500ミリリットル中に少量ずつ加え、赤褐色の油状物質を分離した。この油状物質をジクロロメタン150ミリリットルに溶解し、蒸留水で洗浄したのち、ジクロロメタンを留去した。次に、エタノール50ミリリットルに溶かし、この溶液を蒸留水500ミリリットルに少量ずつ滴下して黄色の沈殿物を生成させた。ろ別、乾燥して黄色粉末1.8 gを得た。このものは核磁気共鳴スペクトル(NMR)の測定及び質量分析により、目的化合物であることが同定された。収量74 %、融点257～258℃、質量分析の結果、分子量4

84.6に対してM/S=486であった。

プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz <sup>1</sup>H-NMR、溶媒:DMSO、80℃)の測定結果(図1):

$\delta$  (ppm) = 7.56~7.67 ppm (m)、7.80~7.89 ppm (m)、8.05 ppm (d)、(4-位のフェニル基のH、キノリン環の5, 6, 7, 8位のH)

$\delta$  (ppm) = 8.09 ppm (s: キノリン環の3位のH)

$\delta$  (ppm) = 8.50 ppm (s: 中央フェニレン基のH)

なお、素子作製には昇華精製物を使用した。

#### 【0056】製造例2

4, 4'-ビス〔2-(4-フェニルキノリル)〕ビフェニル〔化合物(2)〕の製造

製造例1において、p-ジアセチルベンゼンの代わりに4, 4'-ジアセチルビフェニル1.19g(5ミリモル)を用いた以外は、製造例1と同様に実施して、黄色の生成物2.2gを得た。このものはNMR測定及び質量分析により、目的化合物であることが同定された。収率78%、融点245~246℃、質量分析の結果、M/S=560であった。

NMR(400MHz <sup>1</sup>H-NMR、溶媒:DMSO、80℃)の測定結果:

$\delta$  (ppm) = 6.90~7.00 ppm (m)、7.16~7.23 ppm (m)、7.53~7.67 ppm (m)、7.78~7.88 ppm (m)、7.9 ppm (d)、8.03 ppm (s)、8.19 ppm (d)、8.43 ppm (d)

なお、素子作製には昇華精製物を使用した。

#### 【0057】製造例3

6, 6'-ビス(2, 4-ジフェニルキノリン)〔化合物(6)〕の製造

製造例1において、o-アミノベンゾフェノンの代わりに3, 3'-ジベンゾイルベンジジン1.96g(5ミリモル)を用い、かつp-ジアセチルベンゼンの代わりにアセトフェノン1.32g(11ミリモル)を用いた以外は、製造例1と同様に実施して、黄色の生成物1.8gを得た。このものはNMR測定及び質量分析により、目的化合物であることが同定された。収率64%、融点258~260℃、質量分析の結果、M/S=560であった。なお、素子作製には昇華精製物を使用した。

#### 【0058】製造例4

6, 6'-ビス(2, 3, 4-トリフェニルキノリン)〔化合物(7)〕の製造

製造例1において、o-アミノベンゾフェノンの代わりに3, 3'-ジベンゾイルベンジジン1.96g(5ミリモル)を用い、かつp-ジアセチルベンゼンの代わりにデオキシベンゾイン2.15g(11ミリモル)を用いた以外は、製造例1と同様に実施して、黄色の生成物3.3

9gを得た。このものは、NMR測定及び質量分析により、目的化合物であることが同定された。収率95%、融点は300℃以上であり、質量分析の結果、M/S=712であった。また、NMR(400MHz <sup>1</sup>H-NMR、溶媒:CDCl<sub>3</sub>)の結果を図2に示す。なお、素子作製には昇華精製物を使用した。

#### 【0059】実施例1

膜厚100nmのITO透明電極が設けられているガラス基板(25mm×75mm×1.1mm:HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)〔1, 1'-ビフェニル〕-4, 4'-ジアミン(TPD)200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB<sub>i</sub>)200mgを入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートに、1, 4-ビス〔2-(4-フェニルキノリル)〕ベンゼン(BPQB:製造例1の化合物)200mgを入れ、真空蒸着装置に取付けた。まず、真空槽を4×10<sup>-4</sup>Paまで減圧したのち、TPDの入った前記加熱ボートに通電し、220℃まで加熱して、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板に蒸着し、膜厚60nmの正孔注入層を設けた。次いで、DPVB<sub>i</sub>の入った前記加熱ボートに通電して220℃まで加熱して、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で上記正孔注入層上に蒸着し、膜厚40nmの発光層を設けた。さらに、BPQBの入った前記加熱ボートに通電して253℃まで加熱して、蒸着速度0.1nm/秒で上記発光層上に蒸着し、膜厚20nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0060】次に、真空槽をあけて、電子注入層上にステンレス鋼製のマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀0.5gを入れ、再び真空槽を2×10<sup>-4</sup>Paまで減圧したのち、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度1.5~2.0nm/秒でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱して、蒸着速度0.1nm/秒で銀を蒸着し、上記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、目的とする有機電界発光素子を作製した。該素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極を陰極として、直流電圧12ボルトを印加したところ、電流密度7.8mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、青色の発光を得た。この際の発光最大波長は471nm、発光輝度は91cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は0.3ルーメン/Wであった。窒素気流下で通電後、700時間経過しても電極表面の剥離や白濁化は認められず、青色発

光が認められた。

#### 【0061】実施例2～4

実施例1において、BPQB（電子注入層）の代わりに第2表に示す化合物を用い、蒸着時の加熱ポート温度を

変更した以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製し、評価を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0062】

#### 【表4】

第 2 表

	実施例 2	実施例 3	実施例 4
化合物の種類	製造例 2	製造例 3	製造例 4
蒸着ポート温度 (°C)	320	330	490
印加電圧 (V)	13	15	15
電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	9.6	11.3	15.6
発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	81	98	90
発光効率 (ルーメン/W)	0.2	0.18	0.12
発光最大波長 (nm)	478	482	481
電極の付着性	良好	良好	良好
素子の破壊寿命時間	2000時間以上	2000時間以上	2100時間以上

#### 【0063】比較例1

実施例1において、BPQBの代わりに4-フェニルキノリン〔CAS番号605-03-8〕を用い、蒸着時の加熱ポート温度を100°Cに変更した以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。窒素気流下で1時間通電したところ、消光した。陰極表面付近に白濁がみられ、電子注入層の結晶化がみられた。

#### 【0064】実施例5

実施例1において、DPVBi（発光層）の代わりにトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを用い、蒸着時の加熱ポート温度を280°Cに変更した以外は、実施例1と同様の方法で素子を作製した。得られた素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極を陰極として、直流電圧12.5ボルトを印加したところ、電流密度12.3mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、緑色の発光を得た。この際の発光最大波長は508nm、発光輝度は108cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は0.22ルーメン/Wであった。窒素気流下で通電後、500時間経過しても電極表面の剥離や白濁化は認められず、緑色発光が認められた。

#### 【0065】実施例6

実施例1において、電子注入層を使用せず、DPVBi（発光層）の代わりに6,6'-ビス（2,3,4-トリフェニルキノリン）（BT PQ：製造例4の化合物）を用い、実施例1と同様にして真空槽を4×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。その後、実施例1と同様に透明支持基板上に正孔注入層TPDを60nm成膜し、さらにBT PQの入ったポートを490°Cまで加熱し、蒸着速度0.1

20 nm/秒で60nm積層した。なお、蒸着時の該基板温度は室温であった。次に、真空槽をあけて、上記蒸着層の上にマスクを設置してから、実施例1と同様の方法でマグネシウム-銀混合物からなる対向電極を積層蒸着して、目的とする有機電界発光素子を作製した。得られた素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極を陰極として、直流電圧15ボルトを印加したところ、電流密度15.7mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、青緑色の発光を得た。この際の発光最大波長は498nm、発光輝度は89cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は0.12ルーメン/Wであった。窒素気流下で通電後、500時間経過しても電極表面の剥離や白濁化は認められず、青緑色発光が認められた。

#### 【0066】

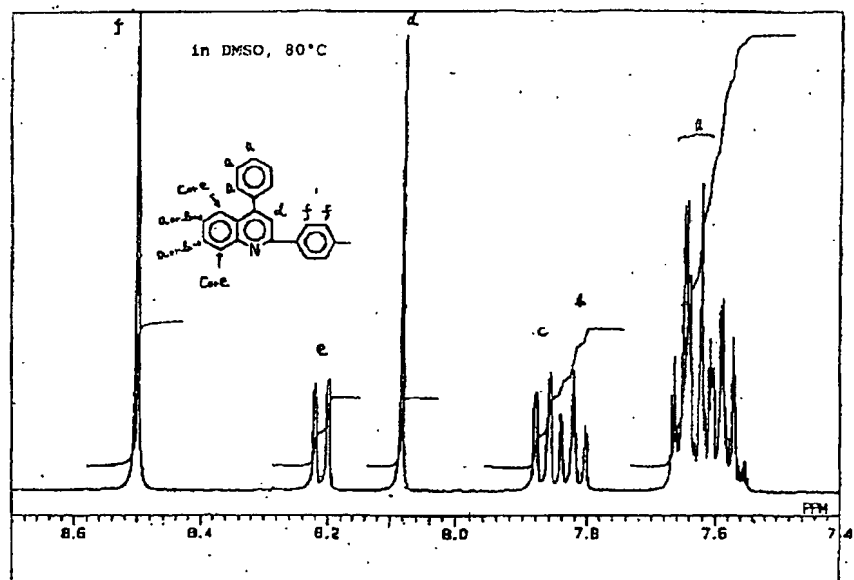
【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層の少なくとも一層が特定構造のジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を含有するものであって、高輝度を有し、かつ発光効率が高い上、寿命が長いという特徴を有しており、各種表示装置における発光素子として好適に用いられる。

#### 40 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明における製造例1で得られた1,4-ビス〔2-（4-フェニルキノリル）〕ベンゼンの<sup>1</sup>H-NMRチャートである。

【図2】 図2は、本発明における製造例4で得られた6,6'-ビス（2,3,4-トリフェニルキノリン）の<sup>1</sup>H-NMRチャートである。

【図1】



【図2】

